

8/2 43

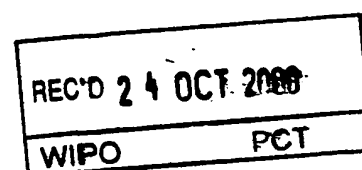
BREVET D'INVENTION

FR 00/02197

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

4

COPIE OFFICIELLE



Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 07 AOUT 2000

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ
PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIÈGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie

Cet imprimé est à renvoyer à l'INPI (sans frais) par lettre recommandée.

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES 3 AOÛT 1 9		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL 9910087		Cabinet PLASSERAUD 84 rue d'Amsterdam 75440 PARIS CEDEX 09	
DÉPARTEMENT DE DÉPÔT 75 INPI PARIS		n° du pouvoir permanent références du correspondant 1 GK/FCo/BFF980279	
DATE DE DÉPÔT 03 AOÛT 1999		2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle <input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> demande divisionnaire <input type="checkbox"/> certificat d'utilité <input type="checkbox"/> transformation d'une demande de brevet européen <input type="checkbox"/> demande initiale <input type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> certificat d'utilité n° Établissement du rapport de recherche <input type="checkbox"/> différé <input checked="" type="checkbox"/> immédiat Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance <input type="checkbox"/> oui <input type="checkbox"/> non Titre de l'invention (200 caractères maximum) "Bouchon mettant en oeuvre une composition ou prémélange à base d'inhibiteurs de corrosion volatils"	
3 DEMANDEUR (S) n° SIREN Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination HENKEL KGaA		code APE-NAF Forme juridique Kommanditgesellschaft auf Aktien	
Nationalité (s) allemande		Pays Allemagne	
Adresse (s) complète (s) Henkelstrasse 67 D-40191 DÜSSELDORF-HOLTHAUSEN			
En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre			
4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée			
5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES <input type="checkbox"/> requise pour la 1ère fois <input type="checkbox"/> requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission			
6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE pays d'origine : _____ numéro : _____ date de dépôt : _____ nature de la demande : _____			
7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° : _____ date : _____ n° : _____ date : _____			
8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (nom et qualité du signataire) G. KOCH (N° 92-1128)		SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI	

DEPARTEMENT DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

9910087

TITRE DE L'INVENTION :

" Bouchon mettant en œuvre une composition ou prémélange à base d'inhibiteurs de corrosion volatils "

**La Demanderesse
HENKEL KGaA**

ayant pour mandataire:

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

**Cabinet PLASSERAUD
84, rue d'Amsterdam
75440 PARIS CEDEX 09**

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

1) **STOIANOVICI Gabriela**
2 rue du Général Leclerc
95210 SAINT-GRATIEN
FRANCE

2) **GUILLLOU Loïc**

**78400 CHATOU
FRANCE**

3) **DRONIOU Patrick**
5 ter rue Tilly
92700 COLOMBES
FRANCE

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire
PARIS, le 3 août 1999

G. KOCH (N° 92-1128)

**BOUCHON METTANT EN OEUVRE UNE COMPOSITION OU PRÉMÉLANGE
À BASE D'INHIBITEURS DE CORROSION VOLATILS**

5 L'invention a pour objet des bouchons à base de polymères et dont l'un des composants est constitué par une composition ou prémélange à base d'inhibiteurs de corrosion volatils.

10 Elle vise également l'utilisation des susdits bouchons pour la protection interne de pièces métalliques creuses contre la corrosion.

Dans la présente invention, par "bouchons" on entend toute pièce capable d'obstruer l'ouverture d'une pièce creuse, telle que des bouchons, des capsules, des corps filetés, utilisés pour la protection anticorrosion volatile localisée de certaines parties internes, creuses des pièces métalliques.

15 La matière constitutive des bouchons qui est à base de polymères et dont l'un des composants est constitué par une composition ou prémélange à base d'inhibiteurs de corrosion volatils, a été utilisée pour préparer des articles d'emballage.

20 Il est en effet connu d'utiliser des inhibiteurs de corrosion volatils lorsqu'il s'agit de protéger contre la corrosion des pièces métalliques sensibles à la corrosion, notamment celles qui sont en acier doux à basse teneur en carbone et qui, une fois usinées, sont expédiées telles
25 quelles à leur lieu de destination par container maritime en vue d'une finition sur place, notamment par peinture; les risques de corrosion sont alors considérables, notamment
30 lorsque les pièces en question sont acheminées vers les zones chaudes et humides.

Par exemple, lorsque les pièces métalliques à protéger sont emballées dans des pellicules, les ICV sont incorporés dans la matière constitutive de ces pellicules;
35 étant donné que ces pellicul s peuvent se trouver en contact

direct avec la surface des pièces à protéger, des inhibiteurs de corrosion agissant par contact sont également incorporés dans la masse constitutive de ces pellicules.

5 Les inhibiteurs de corrosion volatils offrent, dans ces conditions, une très bonne protection contre la corrosion et présentent l'avantage de permettre d'éviter d'avoir recours aux techniques conventionnelles de protection des pièces métalliques; ces techniques conventionnelles consistent en l'application de peintures, 10 vernis, plastiques, cires, graisses et huiles qu'il convient d'éliminer avant la finition sur place, ce qui entraîne des coûts supplémentaires et des pollutions.

15 Les inhibiteurs de corrosion volatils, généralement désignés par ICV, mettent en œuvre des additifs dont la tension de vapeur peut être considérée comme non négligeable à la température d'utilisation, (par exemple, de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-1} mm Hg, à 20 °C), et qui sont capables d'inhiber la corrosion des métaux.

~~Les ICV agissent grâce au fait qu'ils sont véhiculés~~
20 sous forme de vapeur jusqu'à la surface métallique à protéger, pour y être adsorbés ou bien dissous dans une éventuelle eau de condensation.

On connaît également des produits qui sont classés par extension dans les ICV en raison du fait qu'un de leurs 25 produits de réaction présente une tension de vapeur adéquate. Ainsi, par exemple, le nitrite de sodium, en présence d'ions d'ammonium, peut former du nitrite d'ammonium qui est relativement volatil. Le nitrite de sodium de départ est alors considéré comme un ICV.

30 Il est parfois nécessaire de ne protéger contre la corrosion que des parties internes de pièces métalliques creuses de dimensions importantes et de géométrie complexe, notamment des cavités, parties filetées ou trous tubulaires. Des bouchons conformes à cette invention, à base de 35 polymères et éventuellement d'autres agents structurants,

mis en forme par les techniques habituelles de l'industrie des polymères (extrusion, injection, thermoformage) permettent d'obstruer les ouvertures des pièces métalliques et leur apportent la protection localisée nécessaire, minimisant considérablement les coûts.

Pour incorporer les ICV dans la matière constitutive des emballages, notamment des pellicules qui sont souvent à base de polymères thermoplastiques, il est connu de réaliser des mélanges directs des poudres d'ICV avec les polymères et de former directement par extrusion ou injection les articles en question.

A la température d'extrusion qui est d'environ 160°C pour le polyéthylène basse densité et de 240°C pour le polypropylène, les ICV ont une volatilité extrêmement importante qui conduit, dans le cas d'articles de faible épaisseur, à l'apparition d'une forte porosité et à un fort risque de dégradation et/ou de décomposition avec élimination d'au moins une partie des ICV. L'efficacité du point de vue anticorrosion de tels articles est donc fortement diminuée par suite de la perte de matières actives.

Pour remédier à cet inconvénient, c'est-à-dire pour limiter la perte en ICV pendant la préparation proprement dite des articles, il a été proposé d'avoir recours à des prémélanges contenant les ICV, c'est-à-dire à des concentrés de matière active dispersée dans des supports tels que des polymères, des solvants et des plastifiants; les prémélanges à base de polymères (Brevet BR-A-9001035) présentent l'avantage général d'être homogènes et de manipulation facile; ces prémélanges sont ensuite incorporés dans les polymères en vue de la préparation des articles.

Etant donné, toutefois, que les températures utilisées au moment de la préparation des prémélanges sont souvent supérieures à 150°C, on assiste à la dégradation au moins partielle desdits prémélanges; ainsi et à titre

d'exemple, on signale que le nitrite de dicyclohexylamine, mélangé et extrudé avec du polyéthylène à 160°C, conduit à des granulés de prémélange qui présentent une coloration jaune foncé, caractéristique d'une forte dégradation, c'est-à-dire d'une perte d'activité.

Pour éviter ces dégradations excessives à la chaleur, on a proposé d'avoir recours à des prémélanges liquides, à base d'huile, qui ne nécessitent pas de passage à des températures élevées lors de leur fabrication (brevet US-A-4 913 874).

Mais étant donné que les ICV sont peu fréquemment solubles dans ces milieux huileux, il s'ensuit une hétérogénéité des prémélanges obtenus et l'apparition de difficultés dues à des sur-concentrations ou des sous-concentrations locales lors de leur incorporation ultérieure dans les polymères à partir desquels sont constitués les articles.

On a également proposé de remédier à cet inconvénient en recourant à des prémélanges liquides sous forme de solutions solvantées ou huileuses comportant les ICV, prémélanges qui ne sont pas incorporés lors de l'extrusion, mais appliqués sur des films par pulvérisation, formant ainsi, après l'évaporation du solvant, soit une couche poudreuse d'ICV (brevet DE 3 417 149 A1), soit une couche huileuse contenant les ICV (brevet GB 2 188 274 A).

L'inconvénient de ces prémélanges réside dans le fait que les ICV ne sont pas emprisonnés dans une matrice imposant une libération lente, la protection obtenue étant donc de courte durée. Par ailleurs, l'adhérence des couches déposées sur les articles est faible et conduit à des pertes lors des manipulations et à l'obligation de nettoyer les pièces devant être protégées, ce que l'on veut précisément éviter.

L'invention a pour but de fournir des bouchons à base de polymères mettant en oeuvre au moins une composition

à base d'ICV répondant mieux que celles qui existent déjà aux divers desiderata de la pratique.

5 L'invention a également pour but de proposer de nouvelles utilisations de ces bouchons à base d'ICV, telles que la protection partielle et localisée de certaines parties internes de pièces métalliques creuses.

10 Et la Société Demanderesse a eu le mérite de trouver, à l'issue de recherches approfondies, que ces buts étaient atteints dès lors que l'on a recours à des bouchons à base de polymères mettant en oeuvre une composition à base d'inhibiteurs de corrosion volatils qui comporte des agents structurants propres à permettre la préparation d'un prémélange à des températures suffisamment basses pour limiter au maximum la libération et/ou la dégradation des
15 ICV pendant cette préparation.

En conséquence, les bouchons conformes à l'invention, à base de polymères sont caractérisés par le fait qu'ils mettent en oeuvre une composition à base d'inhibiteurs de corrosion volatils qui comporte une
20 quantité efficace d'au moins un agent structurant, constitué par une substance solide ou pâteuse dont le point de fusion est de 40 à 110°C, de préférence de 50 à 90°C, ce grâce à quoi la libération et/ou la dégradation des ICV au moment de la formation de la composition ou prémélange est limitée au
25 maximum.

Selon un mode de réalisation avantageux, la composition mise en oeuvre dans les bouchons conformes à l'invention comprend de 1 à 90%, de préférence de 20 à 60% en poids d'au moins un inhibiteur de corrosion volatil et de
30 10 à 99%, de préférence de 40 à 80% d'au moins un agent structurant constitué par une substance solide ou pâteuse dont le point de fusion est de 40 à 110°C, de préférence de 50 à 90°C.

35 Selon un autre mode de réalisation avantageux, la composition mise en oeuvre dans les bouchons conformes à

l'invention comprend au moins un agent structurant choisi dans le groupe de ceux comprenant les composés aliphatiques et/ou résineux, solides ou pâteux, à bas point de fusion compris entre 40 et 110°C, de préférence entre 50 et 90°C.

5 Selon un autre mode de réalisation avantageux de la composition mise en oeuvre dans les bouchons conformes à l'invention, l'agent structurant est choisi dans le groupe comprenant les composés organiques aliphatiques mono- ou polyfonctionnels, linéaires et/ou peu ramifiés avec des
10 chaines hydrocarbonées ayant au moins 10 atomes de carbone, dont notamment:

- les acides mono- ou dicarboxyliques, éventuellement oxydés, saturés ou insaturés, leurs esters et leurs sels,

- les acides phosphoriques, sulfoniques et
15 phosphoniques, leurs esters avec les alcools et leurs sels de métaux alcalins, alcalino-terreux, de zinc, d'aluminium et/ou d'amines organiques,

- les composés cycliques ou acycliques du groupe

20 amides et les acétals,

- les alcools supérieurs, primaires ou secondaires, cycliques ou acycliques, éventuellement polyalcoylés, à chaîne hydrocarbonée ayant au moins 10 atomes de carbone,

- les hydrocarbures aliphatiques linéaires et/ou peu
25 ramifiés, notamment les paraffines et les isoparaffines,

- les polyoléfines et leurs copolymères à faibles masses moléculaires de 3000 à 20000 g/mole.

- les polyglycols, notamment les polyéthylèneglycols de masse moléculaire de 2000 à 10000 g/mole.

30 Selon un autre mode de réalisation avantageux de la composition mise en oeuvre dans les bouchons conformes à l'invention, l'agent structurant est choisi dans le groupe comprenant les composés résineux ayant une structure polymérique et/ou cyclique et pouvant contenir, en
35 proportion minoritaire, des dérivés aromatiques et des

terpènes cycliques.

Selon un autre mode de réalisation avantageux de la composition conforme à l'invention, l'agent structurant est choisi dans le groupe de ceux identifiés dans le tableau A ci-après et dont certains sont des cires ou huiles d'origine naturelle ou synthétique.

TABEAU A

Origine de l'agent structurant	Nature chimique majoritaire de l'agent structurant	Nom de l'agent structurant	Point de fusion (°C)	Densité à 25°C ASTM D 1298	Indice de pénétration à 25°C ASTM D 1321
Naturelle	Ester (cirotate de myricyle)	Carnauba	83-86	0,995	—
	Ester (palmitate de myricyle)	Cire d'abeilles	62-65	0,955	—
Minérale	Hydrocarbures paraffiniques (mélange)	Paraffine	50-60	0,900	15
	Hydrocarbures isoparaffiniques et naphéniques	Cire micro-cristalline	69	0,930	29
	Hydrocarbures aliphatiques (mélange)	Pétrolatum	70-72	0,910/20°C	43-45
Synthétique	Polyéthylène	Cire de polyéthylène	88	0,930	6,5
	Hydrocarbures isoparaffiniques oxydés	Cire micro-cristalline oxydée	85	—	13
	Ester phosphorique d'alcools gras C ₁₆ /C ₁₈	—	83-89	0,998	—
	Polyéthylèneglycol	Polyéthylène-glycol 4000	57-59	1,112/99°C	—

Selon un autre mode de réalisation avantageux, la composition mise en oeuvre dans les bouchons conformes à l'invention comprend au moins un inhibiteur de corrosion

volatil choisi dans le groupe comprenant:

5 - les dérivés azotés et notamment, d'une part, les amines aliphatiques, aromatiques, acycliques ou cycliques dont la dicyclohexylamine, la cyclohexylamine, la morpholine, la diisopropylamine et la benzylamine, leurs sels organiques dont les benzoates, carbamates, laurates, caprylates, succinates ou minéraux dont les nitrites, nitrates, carbonates, phosphates, phosphites et, d'autre part, les hétérocycles dont l'imidazole et ses dérivés, les triazoles et leurs dérivés, ainsi que l'hexaméthylène-tétramine,

10 - les dérivés oxydo azotés dont les sels des métaux alcalins ou alcalino-terreux de l'acide nitreux et

15 - les dérivés benzoïques de ces métaux tels que le benzoate de sodium.

Il est possible de faire comporter à la composition mise en oeuvre dans les bouchons conformes à l'invention et/ou aux bouchons un ou plusieurs adjuvants choisis dans le

20 - les agents antioxydants et/ou inhibiteurs de dégradation dont le bis-phénol A, le butyl-hydroxy-toluène, le di-tert-butyl-phosphite, le trinonyl-phénoxy-phosphite, le dilauryl-thio-dipropionate,

25 - les agents anti-UV absorbeurs dont les benzotriazoles, triazines, hydroxybenzophénones et inhibiteurs radicalaires dont les AES ou Amines à Empêchement Stérique et HALS ou "Hindered Amine Light Stabilizer" en langue anglaise,

30 - les agents antistatiques externes dont les éthers phosphoriques d'alcools éthoxylés et les chlorures d'amines éthoxylées, ou internes dont les amines grasses éthoxylées, les polyols éthoxylés et les alkylsulfonates,

35 - les agents lubrifiants externes ou internes dont les paraffines, les alcools gras, les acides gras, les esters d'acides et d'alcools gras et les amides,

- les agents plastifiants dont le dioctylphtalat , le tricrésylphosphate et les diesters d'acides aliphatiques,
- les pigments minéraux dont $PbSO_4$, $PbCrO_4$, CdS , ZnS , les pigments organiques dont les dérivés azoïques, phtalocyanines ou antraquinoniques et
- les agents ignifugeants dont les composés bromés et chlorés du phosphore, les hydrures des composés d'Al, Mg et Zn, ainsi que les oligomères époxy,
- les charges minérales dont les craies et les carbonates, les talcs, les argiles, les silices.

Ces adjuvants peuvent aussi être ajoutés seulement au moment de l'incorporation de la composition dans le polymère à partir duquel sont fabriquées des bouchons conformes à l'invention ou dans l'agent structurant à partir duquel sont fabriqués les bouchons conformes à l'invention.

Ces bouchons sont caractérisés par le fait qu'au moins l'un de leurs composants est constitué par une composition décrite ci-dessus et qu'ils sont préparés à partir d'au moins un polymère qui entre pour au moins 50% en poids dans leur constitution.

Les susdits polymères qui entrent pour au moins 50% en masse dans la constitution des bouchons conformes à l'invention peuvent être choisis parmi ceux du groupe comprenant:

- les polyoléfines dont les polyéthylènes, le polypropylène, le polybutène et leurs copolymères avec un ou plusieurs monomères insaturés dont l'acétate de vinyle, l'acide acrylique et ses esters avec des alcools à courte chaîne carbonée,
- le polychlorure de vinyle et ses copolymères, les copolymères acryliques et leurs dérivés, et
- les polyamides, les polystyrènes, les polycarbonates, les polyesters, les polyuréthanes, les caoutchoucs dont le caoutchouc naturel, le styrène-butadiène et le polychloroprène.

Le procédé de préparation de ces bouchons comporte, en général, successivement une étape de préparation d'une composition ou prémélange à base d'inhibiteurs de corrosion volatils conforme à l'invention et une étape subséquente au cours de laquelle le prémélange est incorporé à un des susdits polymères, les bouchons étant obtenus notamment par extrusion, moulage, moulage par injection ou thermoformage à partir du mélange comprenant le prémélange et le polymère.

Les bouchons sont utilisés pour la protection des parties internes de pièces métalliques creuses sensibles à la corrosion, lors de leur transport ou de leur stockage, sans qu'il soit appliqué un traitement de protection complémentaire à ces pièces.

L'invention pourra être encore mieux comprise à l'aide des exemples non limitatifs qui suivent et qui concernent des modes de réalisation avantageux.

EXEMPLE 1

~~Exemple de la préparation d'un ICV~~ 70 g de nitrite de sodium, 17,5 g de benzotriazole et 12,5 g de benzoate d'ammonium sont mélangés puis micronisés dans un microniseur à jet d'air pour donner 100 g de mélange poudreux homogène désigné par [1a] et ayant une granulométrie moyenne comprise entre 1 et 15 μ m; cette poudre constitue un ICV.

Dans une cuve chauffante munie d'une agitation tournante et raclante, 226 g de la paraffine définie dans le tableau A sont fondus à 65°C, puis 100 g de poudre [1a] sont incorporés dans la masse fondue et soigneusement dispersés.

On ajoute ensuite 2 g d'agent anti-UV (commercialisé sous la marque TINUVIN 622 LD par Ciba Geigy), 2 g d'agent antioxydant - inhibiteur de dégradation (commercialisé sous la marque CHIMASSORB 944 LD par Ciba Geigy) et 3 g de colorant jaune Colour Index PY10401/70.

La dispersion est réalisée sous agitation à une vitesse comprise entre 300 à 500 tours/minute, pendant

10 minutes.

Les 333 g du mélange ainsi obtenu qui constitue un prémélange [1b], sont déversés pour refroidissement sur une écailleuse de laboratoire maintenue à 10°C, puis découpés en

5 écailles de dimension comprise entre 0,5 et 10 mm.

300 g de prémélange [1b] sont mélangés à froid et d'une manière homogène avec 5,7 kg de polyéthylène basse densité ($d=0,925 \text{ g/cm}^3$ et indice de fluidité IF=20 g/ 10 minutes); le mélange obtenu est injecté à une température variant entre 145 et 160°C dans un moule à nid refroidi à 40°C, monté sur une machine d'injection KRAUSS MAFFEI série C - 40 t, à fermeture hydraulique (400 kN) et qui travaille à une cadence de 30 coups/minute; le temps de séjour de la matière fondue dans chacune des six zones du cylindre est de

10

15 15,6 secondes.

On obtient comme article fini des capsules ICV de couleur jaune, désignées [1c], de 20 mm de diamètre, de 1 à 3 mm d'épaisseur et de masse de 1 g, utilisées pour la protection des cavités et des parties filetées des moteurs automobiles.

20

L'efficacité anticorrosion volatile de ces capsules ICV [1c] a été testée sur des éprouvettes en acier doux, sous forme de plots; le test utilisé met en oeuvre deux capsules et correspond à la norme nord-américaine FED-STD 101, méthode 4031B.

25

Cette méthode d'essai consiste à disposer un plot d'acier dans une atmosphère confinée chargée d'ICV libéré à partir de la pellicule, puis à provoquer par refroidissement contrôlé une condensation à la surface du plot afin de provoquer une éventuelle oxydation après un temps déterminé. Le degré d'enrouillement indique l'efficacité anti-corrosion du bouchon à l'égard du matériau constituant le plot.

30

A l'issue de ce test, on constate que le plot en acier protégé par les vapeurs inhibitrices de corrosion qui s sont dégagées des deux capsules ICV [1c] ne présente pas

35

d'oxydation sur sa surface.

Le même test a été réalisé, à titre de comparaison, en utilisant des capsules "témoin", désignées par [1d], qui sont identiques en tout point aux capsules [1c], hormis le fait qu'elles ne contiennent pas l'ICV identifié plus haut [1b]; les 100 g de poudre [1a] qui rentrent dans la composition du prémélange [1b] ont été remplacés par 100 g de charge minérale à base de carbonate de calcium.

A l'issue du test, le plot protégé par les capsules témoin [1d] est complètement attaqué : on observe de nombreuses piqûres et de la rouille sur 100% de sa surface.

EXEMPLE 2

En vue de la préparation d'un ICV, 300 g de prémélange [1b] défini dans l'exemple 1, sont mélangés à froid et d'une manière homogène avec 5,7 kg de polyéthylène basse densité ($d=0,925 \text{ g/cm}^3$ et indice de fluidité IF=20 g/10 minutes); le mélange obtenu est injecté à une température variant de 125 à 150°C dans un moule à nid refroidi à 40°C,

monté sur une machine d'injection KRAUSS MAFEI série C 40 t, à fermeture hydraulique (400 kN) et qui travaille à une cadence de 60 coups/minute; le temps de séjour de la matière fondue dans chacune des six zones du cylindre est de 9,9 secondes.

On obtient comme article fini des bouchons ICV de couleur jaune, désignés [2c], de 55 mm de diamètre, de 1,5 mm d'épaisseur et de 6,5 g de masse, utilisés pour la protection des cavités et des parties filetées des moteurs automobiles.

L'efficacité anticorrosion volatile de ces bouchons ICV [2c] a été testée sur des éprouvettes en acier doux, sous forme de plots; le test utilisé met en jeu un tiers du bouchon, soit 2,2 g et correspond à la norme nord-américaine FED-STD 101, méthode 4031B, décrit dans l'exemple 1.

A l'issue de ce test, on constate que le plot en

acier protégé par les vapeurs inhibitrices de corrosion qui se sont dégagées du bouchon ICV [2c] n présente pas d'oxydation sur sa surface .

5 Le même test a été réalisé, à titre de comparaison, en utilisant un bouchon "témoin", désigné par [2d], qui est identique en tout point au bouchon [2c], hormis le fait qu'il ne contient pas l'ICV identifié plus haut [1b]; les 100 g de poudre [1a] qui rentrent dans la composition du prémélange [1b] ont été remplacés par 100 g de charge
10 minérale à base de carbonate de calcium.

A l'issue du test, le plot protégé par le bouchon témoin [2d] est complètement attaqué : on observe de nombreuses piqûres et de la rouille sur 100% de sa surface.

REVENDICATIONS

1. Bouchon à base de polymères caractérisé par le fait qu'il met en oeuvre une composition ou prémélange à base d'inhibiteurs de corrosion volatils qui comporte une quantité efficace d'au moins un agent structurant constitué par une substance solide ou pâteuse dont le point de fusion est de 40 à 110°C, de préférence de 50 à 90°C.

2. Bouchon selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il met en oeuvre une composition ou prémélange comprenant de 1 à 90%, de préférence de 20 à 60% en poids d'au moins un inhibiteur de corrosion volatil et de 10 à 99%, de préférence de 40 à 80% d'au moins un agent structurant constitué par une substance solide ou pâteuse dont le point de fusion est de 40 à 110°C, de préférence de 50 à 90°C.

~~3. Bouchon selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait qu'il met en oeuvre une composition ou prémélange dont l'agent structurant ou pâteux est choisi dans le groupe comprenant les composés aliphatiques et/ou résineux, solides ou pâteux, à bas point de fusion compris entre 40 et 110°C, de préférence entre 50 et 90°C.~~

4. Bouchon selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait qu'il met en oeuvre une composition ou prémélange dont l'agent structurant solide ou pâteux est choisi dans le groupe de ceux comprenant les composés aliphatiques, mono- ou polyfonctionnels, linéaires et/ou peu ramifiés avec des chaînes hydrocarbonées ayant au moins 10 atomes de carbone.

5. Bouchon selon la revendication 4, caractérisé par le fait qu'il met en oeuvre une composition ou

prémélang dont l'agent structurant est choisi dans le groupe comprenant:

- les acides mono- ou dicarboxyliques, éventuellement oxydés, saturés ou insaturés, leurs esters et leurs sels,
- 5 - les acides phosphoriques, sulfoniques et phosphoniques, leurs esters avec les alcools et leurs sels de métaux alcalins, alcalino-terreux, de zinc, d'aluminium et/ou d'amines organiques,
- 10 - les composés cycliques ou acycliques du groupe comprenant les lactones, les cétones, les aldéhydes, les amides et les acétals,
- les alcools supérieurs, primaires ou secondaires, cycliques ou acycliques, éventuellement polyalcooxylés, à chaîne hydrocarbonée ayant au moins 10 atomes de carbone,
- 15 - les hydrocarbures aliphatiques linéaires et/ou peu ramifiés, notamment les paraffines et les isoparaffines,
- les polyoléfines et leurs copolymères à faibles masses moléculaires de 3000 à 20000 g/mole,
- les polyglycols, notamment les polyéthylèneglycols
- 20 de masse moléculaire de 2000 à 10000 g/mole.

6. Bouchon selon la revendication 4, caractérisé par le fait qu'il met en oeuvre une composition ou prémélange dont l'agent structurant est choisi dans le

25 groupe comprenant les composés résineux ayant une structure polymérique et/ou cyclique et pouvant contenir, en proportion minoritaire, des dérivés aromatiques et des terpènes cycliques.

30 7. Bouchon selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait qu'il met en oeuvre une composition ou prémélange dont l'agent structurant est choisi dans le groupe de ceux identifiés dans le tableau A ci-après et dont certains sont des cires d'origine naturelle ou synthétique:

TABEAU A

Origine de l'agent structurant	Nature chimique majoritaire de l'agent structurant	Nom de l'agent structurant	Point de fusion (°C)	Densité à 25°C ASTM D 1298	Indice d pénétration à 25°C ASTM D 1321
Naturelle	Ester (cirotate de myricyle)	Carauha	83-86	0,995	—
	Ester (palmitate de myricyle)	Cire d'abeilles	62-65	0,955	—
Minérale	Hydrocarbures paraffiniques (mélange)	Paraffine	50-60	0,900	15
	Hydrocarbures isoparaffiniques et naphéniques	Cire micro-cristalline	69	0,930	29
	Hydrocarbures aliphatiques (mélange)	Pétrolatum	70-72	0,910/20°C	43-45
	Polyéthylène	Cire de polyéthylène	88	0,930	6,5
	Hydrocarbures isoparaffiniques	Cire micro-cristalline	85	—	13
Synthétique	Ester phosphorique d'alcools gras C ₁₆ /C ₁₈	—	83-89	0,998	—
	Polyéthylèneglycol	Polyéthylène-glycol 4000	57-59	1,112/99°C	—

10

8. Bouchon selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait qu'il met en oeuvre une composition ou prémélange comprenant au moins un inhibiteur de corrosion volatil choisi dans le groupe comprenant:

15

- les dérivés azotés et notamment, d'une part, les amines aliphatiques, aromatiques, acycliques ou cycliques dont la dicyclohexylamine, la cyclohexylamine, la morpholine, la diisopropylamine et la benzylamine, leurs sels organiques dont les benzoates, carbamates, laurates, caprylates, succinates ou minéraux dont les nitrites,

nitrates, carbonates, phosphates, phosphites et, d'autre part, les hétérocycles dont l'imidazole et ses dérivés, les triazoles et leurs dérivés, ainsi que l'hexaméthylène-tétramine,

- 5 - les dérivés oxydo azotés dont les sels des métaux alcalins ou alcalino-terreux de l'acide nitreux et
 - les dérivés benzoïques de ces métaux tels que le benzoate de sodium.

10 9. Bouchon selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait qu'il est constitué par au moins un polymère qui entre pour au moins 50% en poids dans sa constitution et qui peut être choisi parmi ceux du groupe comprenant :

- 15 - les polyoléfines dont les polyéthylènes, le polypropylène, le polybutène et leurs copolymères avec un ou plusieurs monomères insaturés dont l'acétate de vinyle, l'acide acrylique et ses esters avec des alcools à courte chaîne carbonée,
20 - le polychlorure de vinyle et ses copolymères, les copolymères acryliques et leurs dérivés, et
 - les polyamides, les polystyrènes, les polycarbonates, les polyesters, les polyuréthanes, les caoutchoucs dont le caoutchouc naturel, le styrène-butadiène et le
25 polychloroprène.

30 10. Bouchon selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait qu'il est mis en oeuvre par tout procédé approprié dont le moulage, le moulage par injection, l'extrusion ou le thermoformage.

11. Utilisation des bouchons selon l'une des revendications 1 à 10 pour la protection des parties internes de pièces métalliques creuses contre la corrosion.



}
/

